

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-032147

(43)Date of publication of application : 03.02.1998

(51)Int.Cl.

H01G 9/04
H01G 9/035

(21)Application number : 08-201006

(71)Applicant : ELNA CO LTD

(22)Date of filing : 12.07.1996

(72)Inventor : ADACHI KAZUYUKI
MOCHIZUKI MITSURU**(54) ELECTROLYTIC CAPACITOR****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To minimize the fluctuation in electrostatic capacity with the passage of time by a method, wherein a capacitor element wound up with the cathode foils made of substantially smooth aluminum foil base material, formed of titanium films as well as aluminum anode foils through the intermediary of a separator is impregnated with a driving electrolyte, using a specific solute as for a polarity organic solvent.

SOLUTION: Columnar titanium evaporation films making an evaporation angle are formed on the surface of each cathode foil, made of smooth aluminum foil based material. Next, a capacitor element wound up with anode foils, formed of anode oxide films through the intermediary of a separator, is formed on each cathode foil. Next, the capacitor element is impregnated with a driving electrolyte, composed of 78wt.% of *n*-butyrolactone as a solvent, 20 (5-40)wt.% of *O*-phthalic acid triethylamine (for securing high temperature stability), 2 (0.1-8)wt.% of water (less than 8% for stabilizing the fluctuation with the passage of time in electrostatic capacity) so that the fluctuation with the passage of time in the electrostatic capacity of the electrolytic capacitor may be minimized.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-32147

(43)公開日 平成10年(1998) 2月3日

| (51)Int.Cl. ⁹ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|--------------|--------|
| H 0 1 G 9/04 | 3 4 0 | | H 0 1 G 9/04 | 3 4 0 |
| 9/035 | | | 9/02 | 3 1 1 |

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-201006

(22)出願日 平成8年(1996) 7月12日

(71)出願人 000103220

エルナー株式会社

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

(72)発明者 安達 和幸

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

エルナー株式会社内

(72)発明者 望月 充

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

エルナー株式会社内

(74)代理人 弁理士 外山 三郎

(54)【発明の名称】 電解コンデンサ

(57)【要約】

【課題】蒸着被膜を有した陰極箔を用いた電解コンデンサにおいて、静電容量の経時変化が少ない電解コンデンサを提供する。

【解決手段】実質的に平滑なアルミニウム箔基材にチタン被膜が形成された陰極箔と、アルミニウム陽極箔とをセバレータを介して巻回したコンデンサ素子に、極性有機溶媒に、溶質として有機酸の第三級アルキルアミン塩を溶解してなる、水分が0.1~8重量%の駆動用電解液を含浸する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 実質的に平滑なアルミニウム箔基材にチタン被膜が形成された陰極箔と、アルミニウム陽極箔とをセパレータを介して巻回したコンデンサ素子に、極性有機溶媒に、溶質として有機酸の第三級アルキルアミン塩を溶解してなる、水分が 0.1～8 重量%の駆動用電解液を含浸して構成してなる電解コンデンサ。

【請求項 2】 実質的に平滑なアルミニウム箔基材の厚みが 7～30 μm であり、チタン被膜が 0.05～0.3 μm の柱状物の集合体からなる請求項 1 に記載の電解コンデンサ。

【請求項 3】 極性有機溶媒に、有機酸の第三級アルキルアミン塩を溶解してなる、水分が 0.1～5 重量%の駆動用電解液を使用した請求項 1 または 2 に記載の電解コンデンサ。

【請求項 4】 極性有機溶媒として γ -ブチロラクトン、アセトニトリルの少なくとも一種を用いた請求項 1、2 または 3 に記載の電解コンデンサ。

【請求項 5】 有機酸の第三級アルキルアミン塩が、 α -フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸のうちの少なくとも一種の第三級アルキルアミン塩である請求項 1～4 の何れか一つに記載の電解コンデンサ。

【請求項 6】 第三級アルキルアミン塩がトリエチルアミン塩またはジメチルエチルアミン塩である請求項 5 に記載の電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は基材表面に蒸着被膜を形成してなる電極材を使用した電解コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 アルミニウムなどの井作用金属の箔をセパレータと共に巻回してコンデンサ素子とした電解コンデンサは、一般にコンデンサ素子に駆動用電解液を含浸し、これをアルミニウムなどの金属ケースや合成樹脂製のケースに収納し密閉した構造を有する。

【0003】 電解コンデンサの静電容量を高めるために、電極材料の基材であるアルミニウム箔の表面積をエッチングにより拡大することが行われているが、エッチングが過度になるとアルミニウム箔表面の溶解が同時に進行し却って拡面率の増大を妨げる。そこで基材であるアルミニウム箔の表面を粗面化した後に、この基材表面に蒸着法により蒸着被膜を形成した電極材料を陰極として使用することが知られている（特開昭 61-180420 号公報、特開昭 61-214420 号公報、特開昭 62-58609 号公報、特開昭 62-15813 号公報、特開昭 64-33918 号公報、特開昭 63-100711 号公報および特開平 1-304720 号公報）。

【0004】 また、蒸着方法について、蒸着角度をつけ

たり、基材を冷却しつつ蒸着することによりチタンを柱状に形成させる方法なども知られている（特開昭 56-29669 号公報、特開昭 64-33915 号公報および特開昭 64-33918 号公報）。

【0005】 これらの電解コンデンサの駆動用電解液としては、エチレングリコールなどを溶媒とし、これに溶質および水を添加してなる水系の駆動用電解液が一般に使用されている

【0006】 一方、基材表面を粗面化すると基材の強度、伸度を著しく損なうので基材の厚さを薄くできない。そこで実質的に平滑なアルミニウム基材に、柱状にチタンを形成させたチタン被膜を有する箔を陰極とし、アルミニウム陽極箔をセパレータを介して巻回してコンデンサ素子とした電解コンデンサが知られ、ここでは駆動用電解液として低水分の極性有機溶媒に第四級アルキルアンモニウム塩を溶解した非水系の駆動用電解液が使用されている（特開平 4-30510 号公報）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、蒸着被膜を有した陰極箔を用いた電解コンデンサにおいて、水系の駆動用電解液を用いた電解コンデンサでは、静電容量の経時変化が大きいという欠点がある。また高温貯蔵下での静電容量変化率は駆動用電解液として低水分の極性有機溶媒に第四級アルキルアンモニウム塩を溶解した駆動用電解液を用いることにより、ある程度改善されるがまだ満足すべきものではなかった。

【0008】 本発明は、蒸着被膜を有した陰極箔を用いた電解コンデンサにおいて、静電容量の経時変化が少ない電解コンデンサを提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために、本発明の電解コンデンサでは、実質的に平滑なアルミニウム箔基材にチタン被膜が形成された陰極箔と、アルミニウム陽極箔とをセパレータを介して巻回したコンデンサ素子に、極性有機溶媒に、溶質として有機酸の第三級アルキルアミン塩を溶解してなる、水分が 0.1～8 重量%の駆動用電解液を含浸して構成してなる。

【0010】 本発明において用いられる溶質である有機酸の第三級アルキルアミン塩の有機酸としては、 α -フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸が好ましく、また第三級アルキルアミン塩としては、トリエチルアミン塩、ジメチルエチルアミン塩が挙げられる。本発明における有機酸の第三級アルキルアミン塩の具体例としては、例えば α -フタル酸トリエチルアミン、 α -フタル酸ジメチルエチルアミン、マレイン酸トリエチルアミン、マレイン酸ジメチルエチルアミン、シトラコン酸トリエチルアミン、シトラコン酸ジメチルエチルアミンが挙げられる。

【0011】 本発明で用いられる第三級アルキルアミン塩の駆動用電解液組成中における含有量（濃度）は、適

宜選ぶことができるが、飽和溶液の状態のときに比抵抗が最も小さい点を考慮すると1～50重量%が適当であり、なかでも良好な高温安定性を得るためには5～40重量%が好適である。

【0012】本発明で用いる極性有機溶媒としては、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリルが好ましい。

【0013】また駆動用電解液組成中の水分は0.1～8重量%、好ましくは0.1～5重量%であるのが好適である。水分が8重量%を超えると静電容量の経時変化が大きくなる。

【0014】本発明で用いられるコンデンサ素子の陰極箔としては5～40 μ mの厚さの実質的に平滑なアルミ

ニウム箔が基材として使用されるが、特に7～30 μ mの厚さのものが好適に使用される。アルミニウム基材へのチタンの被膜形成方法としては、抵抗加熱蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法などを例示することができる。また真空中または酸素ガス、水素ガス、不活性ガスなどの雰囲気中で0.05～0.3 μ mの柱状物の集合体からなるように形成するのが好ましい。

【0015】

【実施例】

【0016】＜実施例1＞

| | | |
|-----------------------|---|-------------|
| 陰極箔の厚さ | : | 20 μ m |
| チタン被膜の厚さ | : | 0.2 μ m |
| 駆動用電解液の組成 | | |
| 溶媒： γ -ブチロラクトン | | 78重量% |
| 溶質：o-フタル酸トリエチルアミン | | 20重量% |
| 水分 | | 2重量% |

【0017】＜実施例2＞

| | | |
|-----------------------|---|-------------|
| 陰極箔の厚さ | : | 12 μ m |
| チタン被膜の厚さ | : | 0.1 μ m |
| 駆動用電解液の組成 | | |
| 溶媒： γ -ブチロラクトン | | 84重量% |
| 溶質：シチラコン酸トリエチルアミン | | 15重量% |
| 水分 | | 1重量% |

【0018】＜実施例3＞

| | | |
|-----------------------|---|-------------|
| 陰極箔の厚さ | : | 12 μ m |
| チタン被膜の厚さ | : | 0.1 μ m |
| 駆動用電解液の組成 | | |
| 溶媒： γ -ブチロラクトン | | 79重量% |
| 溶質：o-フタル酸ジメチルエチルアミン | | 20重量% |
| 水分 | | 1重量% |

【0019】＜実施例4＞

| | | |
|-----------------------|---|-------------|
| 陰極箔の厚さ | : | 12 μ m |
| チタン被膜の厚さ | : | 0.1 μ m |
| 駆動用電解液の組成 | | |
| 溶媒： γ -ブチロラクトン | | 89重量% |
| 溶質：マレイン酸トリエチルアミン | | 10重量% |
| 水分 | | 1重量% |

【0020】＜比較例1＞

| | | |
|-----------------------|---|-------------|
| 陰極箔の厚さ | : | 20 μ m |
| チタン被膜の厚さ | : | 0.2 μ m |
| 駆動用電解液の組成 | | |
| 溶媒： γ -ブチロラクトン | | 74重量% |
| 溶質：o-フタル酸テトラエチルアミン | | 25重量% |
| 水分 | | 1重量% |

【0021】＜比較例2＞

| | | |
|-----------|---|-------------|
| 陰極箔の厚さ | : | 12 μ m |
| チタン被膜の厚さ | : | 0.1 μ m |
| 駆動用電解液の組成 | | |

溶媒：エチレングリコール 80重量％
 溶質：アジピン酸アンモニウム 10重量％
 水分 10重量％

【0022】＜比較例3＞

陰極箔の厚さ : 12 μm
 チタン被膜の厚さ : 0.1 μm
 駆動用電解液の組成

溶媒： γ -ブチロラクトン 65重量％
 溶質：o-フタル酸テトラエチルアンモニウム塩 25重量％
 水分 10重量％

【0023】なお上記各陰極箔は平滑なアルミニウム基材からなり、その表面に蒸着角度を付けて、柱状にチタンの蒸着被膜が形成されている。これら各陰極箔に、陽極酸化被膜が形成された厚さ90 μm の陽極箔とともにセパレータを介して巻回してコンデンサ素子をそれぞれ製作した。これに上記各駆動用電解液を含浸させて、定格25V、3300 μF の電解コンデンサを製作した。

【0024】これら実施例1～4および比較例1～3の各電解コンデンサの静電容量を常温で測った後、105℃で500時間無負荷状態で貯蔵した後での静電容量を測って、その変化率(%)を測定した。その結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

表 1

| | 静電容量 (μF) | 静電容量変化率 (%) |
|-------|------------------------|-------------|
| 実施例 1 | 3600 | -2 |
| 実施例 2 | 3580 | -2 |
| 実施例 3 | 3745 | -4 |
| 実施例 4 | 3740 | -3 |
| 比較例 1 | 3650 | -7 |
| 比較例 2 | 3720 | -30 |
| 比較例 3 | 3705 | -18 |

【0026】表1から第三級アルキルアミン塩を溶質とする水分が少ない実施例1～4の電解コンデンサは、第四級アンモニウム塩と水分の少ない組合せ、あるいはアンモニウム塩および第四級アンモニウム塩と水分の多い組合せの比較例1～3の電解コンデンサに比較して静電

容量変化率が小さいことがわかる。

【0027】

【発明の効果】本発明では、蒸着被膜を有した陰極箔を用いた電解コンデンサにおいて、静電容量の経時変化が少ない電解コンデンサを得ることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成8年9月3日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】＜比較例1＞

陰極箔の厚さ : 20 μm
 チタン被膜の厚さ : 0.2 μm
 駆動用電解液の組成

| | |
|------------------------|-------|
| 溶媒： γ -ブチロラクトン | 74重量% |
| 溶質：o-フタル酸テトラエチルアンモニウム塩 | 25重量% |
| 水分 | 1重量% |